Über

einige Derivate des α-γ-Dimethylchinolins und des α-γ-α'-Trimethylpyridins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alfred Mengel

aus Rogasen (Prov. Posen)

München, 1904.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Über

einige Derivate des α-γ-Dimethylchinolins und des α-γ-α′-Trimethylpyridins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alfred Mengel
aus Rogasen (Prov. Posen)

ACAD.
LUDW MAT
BIBL

München, 1904.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0043

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. Koenigs, auf dessen Veranlassung und unter dessen äusserst liebenswürdiger und anregender Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen.

Vorwort.

Zweck und Resultat der Arbeit.

Vorliegende Arbeit, die unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Koenigs unternommen wurde, hatte den Zweck, zu untersuchen, welche der beiden Methylgruppen in α-γ-methylierten Pyridin- und Chinolinbasen reagiert, wenn auf ein Molekül Base ein Molekül Aldehyd oder Phtalsäureanhydrid vorhanden ist.

Das Hauptresultat der Arbeit war, dass im α-γ-Dimethylchinolin die α-Methylgruppe bei der Kondensation zuerst angegriffen wird und führte zu einer einfachen Darstellung des Lepidins.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil 11
Experimenteller Teil 22
1. Darstelluug von α-γ-Dimethylchinolin 22
2. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol 23
3. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolindimethylol 24
4. Oxydation von α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol und -dimethylol zur γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure 27
5. Abspaltung von Kohlensäure aus der γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure 29
6. Darstellung von Polymethylolderivaten des α-γ-Dimethylchinolins 30
7. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolinchloral und γ-Methylchinolin-α-Acrylsäure 32
8. Oxydation der γ-Methylchinolin-α-Acrylsäure 34
9. Darstellung und Oxydation von α-γ-Dimethylchinolinphthalon 36
10. Darstellung von Acetylacetonanisidid und p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin 37
11. Darstellung von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolinphtalon . . 40
12. Kondensation von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin mit Formaldehyd 41
13. Darstellung von Collidin 43
14. Kondensation von Collidin mit Formaldehyd 43
15. Kondensation von Collidin mit Chloral 44
16. Verseifung und Oxydation von Chloralcollidin 45
17. Darstellung von Lutidindicarbonsäure und von α-γ-Lutidin . 47

Abkürzungen.

Ber.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ann.	= Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
Bull.	= Bulletin de la Société chimique de Paris.
M.	= Monatshefte für Chemie, Wien.
Rec.	= Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Ann. de chim.	= Annales de chimie et physique, Paris.
J.	= Jahresberichte für die Fortschritte der Chemie.

Theoretischer Teil.

Die zuerst von Jacobsen und Reimer[1]) beobachtete grosse Reaktionsfähigkeit der Alkylgruppen der Pyridin- und Chinolinbasen gegen Aldehyde und Phtalsäureanhydrid hatte zu vielen Arbeiten auf diesem Gebiet veranlasst und führte zu einigen sehr wertvollen Ergebnissen. So fand Ladenburg[2]) durch Kondensation von α-Picolin mit Formaldehyd einen Weg zum synthetischen Aufbau des Coniins; Jacobsen und Reimer[3]) erhielten durch Kondensation von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid das Chinaldinphtalon, dessen Sulfosäure den wertvollen Farbstoff Chinolingelb bildet. Auch bei den anderen Chinolinfarbstoffen, dem Cyaninblau, dargestellt durch Behandeln eines Gemisches gleicher Moleküle der Jodamylate von Chinolin und Lepidin mit Kaliumhydroxyd, sowie dem Chinolinrot, erhalten durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Chinaldin und Isochinolin, deren Konstitution allerdings noch nicht aufgeklärt ist, scheint die reaktionsfähige Methylgruppe des Lepidins resp. Chinaldins eine Rolle zu spielen, da sich diese Homologen des Chinolins bei der Farbstoffbildung nicht durch Chinolin ersetzen lassen. Wegen ihrer Unbeständigkeit wurden allerdings Cyaninblau und Chinolinrot nicht als Farbstoffe verwendet, sondern finden nur beschränkte Anwendung in der Photographie als Sensibilisatoren zur Herstellung orthochromatischer Platten.

[1]) Ber. 16, 2602 (1883).
[2]) Ann. 247, 26 (1888).
[3]) J. pr. 33, 411 (1886).

Während früher Chinolin und deren Homologe nur aus dem Steinkohlenteer gewonnen werden konnten, stehen heute zur Darstellung von Chinolin und methylierten Chinolinen eine Reihe von Synthesen zur Verfügung.

Der ersten Chinolinsynthese (1879) von W. Koenigs[1]) durch Überleiten von Allylanilin über rotglühendes Bleioxyd folgte unmittelbar darauf die von A. Baeyer[2]) aus Hydrocarbostyril. Einige Zeit später erhielt dann Skraup[3]) Chinolin durch Erhitzen von Anilin und Glycerin mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol. Diese Skraup'sche Synthese hat sich sehr fruchtbar gezeigt, indem man durch Ersatz des Anilins durch andere aromatische Basen, wie Toluidin, Xylidin zu den verschiedensten im Benzolkern substituierten Chinolinderivaten gelangte. Durch Ersatz des Anilins durch Naphtylamin gelangte man zu den Naphtochinolinen.

Doebner und Miller[4]) erweiterten die Skraup'sche Synthese dahin, dass sie das Acroleïn (aus Glycerin) durch andere ungesättigte Aldehyde ersetzten und gelangten so zu den im Pyridinkern substituierten Chinolinderivaten.

Die im Benzolkern substituierten Chinolinderivate zeigen nicht die grosse Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylgruppen, wie die im Pyridinring substituierten Chinolinderivate. Die Unbeweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylgruppen ist aber auch den im Pyridinring substituierten Chinolinderivaten eigen, wenn die Methylgruppe in der β-Stellung steht,[5]) so dass bei Kondensationen nur die α- und γ-Methylgruppe im Pyridinring in Frage kommt.

Carl Beyer[6]) dehnte die Skraup'sche und Miller-Doebner'sche Reaktion aus auf ungesättigte Ketone (resp. auf deren salzsaure Additionsprodukte). Er stellte diese Ketone dar durch

[1]) Ber. 12, 453.
[2]) Ber. 12, 1320.
[3]) Ber. 14, 1002.
[4]) Ber. 14, 2812.
[5]) Ber. 24, 1676 (1891). Ber. 34, 4326 (1901). J. pr. (2) 45, 32.
[6]) J. pr. 33, 401—420.

Sättigen eines Gemisches eines gesättigten Ketons und eines Aldehyds mit gasförmiger Salzsäure und liess dann — ohne die bei der Kondensation gebildeten Produkte zu isolieren — dieses Gemenge bei Wasserbadtemperatur auf eine Lösung von Anilin oder anderen aromatischen primären Basen in konzentrierter Salzsäure einwirken. Auf diese Weise erhielt er aus Paraldehyd, Acetophenon und Anilin das γ-Phenylchinaldin, aus Methylal, Aceton und Anilin das γ-Lepidin und aus Paraldehyd, Aceton und Anilin das α-γ-Dimethylchinolin. Combes[1]) ersetzte in der Carl Beyer'schen Reaktion das Kondensationsgemisch von Aldehyd und Keton durch ein Diketon, nämlich das Acetylaceton und erhielt in sehr glatter Reaktion das Acetylacetonanilid und hieraus durch Abspaltung von Wasser das α-γ-Dimethylchinolin. Claissen und C. Beyer[2]) gelangten nach dieser Synthese, von Benzoylaceton ausgehend, zu einer sehr guten Darstellung des γ-Phenylchinaldin.

Ähnlich wie A. W. Hofmann[3]) durch hohes Erhitzen von salzsaurem Methylanilin zu Homologen des Anilins gelangte, gelang es Ladenburg[4]) durch Erhitzen von Pyridin mit Alkyljodid zu Homologen des Pyridins zu gelangen. Für die Darstellung der Homologen des Pyridins ist die Hantzschsche Synthese[5]) des Collidins durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak sehr wichtig geworden. Es ist die Möglichkeit gegeben, durch Ersatz des Aldehydammoniaks durch die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde zu den verschiedensten Homologen des Pyridins zu gelangen.

Namentlich von Ladenburg und seinen Schülern sind verschiedentlich solche Pyridinbasen mit Aldehyden kondensiert worden, welche gleichzeitig Methylgruppen in der α- und in γ-Stellung enthalten, so das α-γ-Dimethylpyridin mit Form-

[1]) Bull. 49, 90.
[2]) Ber. 21, 1771.
[3]) Ber. 5, 720.
[4]) Ann. 247, 7.
[5]) Ann. 215, 1.

aldehyd[1]) als auch mit Benzaldehyd,[2]) das α-γ-α′-Trimethylpyridin mit Benzaldehyd.[3]) Die Kondensationen waren so geleitet worden, dass in ein Molekül Base nur ein Molekül Aldehyd eingetreten war und dann angenommen, dass die α-Methylgruppe in Reaktion getreten war. Carl Beyer[4]) kondensierte α-γ-Dimethylchinolin mit zwei Molekülen Phtalsäureanhydrid und beobachtete dabei, dass nur ein Molekül Phtalsäureanhydrid in Reaktion getreten war, auch er nahm an, dass die α-Methylgruppe die Kondensation erlitten hätte. Es ist dies nun aber nicht ohne weiteres selbstverständlich, denn das Beispiel des β-Methyl-γ-Äthylpyridins,[5]) sowie des γ-Picolins[6]) hat ja gezeigt, dass auch die γ-Methylgruppe leicht Aldehyd anzulagern vermag. α-Picolin kondensiert merklich erst bei 130°, während γ-Picolin schon mit Leichtigkeit bei 100° kondensiert. Analog verhält sich nach Mitteilungen von Tschitschibabin,[7]) die während des Niederschreibens meiner Arbeit veröffentlicht wurden, das α-Benzylpyridin und das γ-Benzylpyridin, während ein Unterschied in der Leichtigkeit der Kondensation beim Chinaldin und Lepidin nicht beobachtet worden ist.

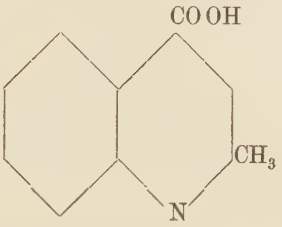
Es war mir nun zur Aufgabe gestellt worden, zu untersuchen, welche der beiden Methylgruppen Kondensation erleidet, wenn bei gleichzeitiger Anwesenheit von α- und γ-Methylgruppen auf ein Molekül Base nur ein Molekül Aldehyd einwirkt.

Als bequemstes Ausgangsmaterial zog ich zur Untersuchung das α-γ-Dimethylchinolin heran, das, nach dem Verfahren von Combes dargestellt, in sehr guter Ausbeute zu erhalten ist.

[1]) Ber. 33, 1087 (1900).
[2]) Ber. 21, 3076 (1888).
[3]) Ber. 27, 79 (1894).
[4]) J. pr. 33, 411.
[5]) Ber. 35, 1349 (1902).
[6]) Ber. 36, 2904 (1903).
[7]) J. pr. 69, 310 (1904).

Keine der beiden Methylgruppen im α-γ-Dimethylchinolin hat eine bevorzugte Stelle vor der anderen.

Carl Beyer[1]) hat nachgewiesen, dass gegen Oydationsmittel die α-Methylgruppe die beständigere ist, beim Behandeln mit schwefelsaurer Chromsäurelösung bildet sich die



Aniluvitoninsäure.

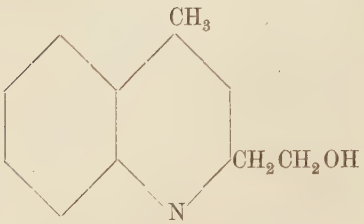
Beim Oxydieren mit alkalischer Permanganatlösung wird der Benzolring gesprengt, es entsteht Pyridintricarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure.

Das durch Kondensation von einem Molekül α-γ-Dimethylchinolin mit einem Moleküle Formaldehyd erhaltene, gut krystallisierende Produkt erwies sich als ein Monomethylolderivat. War die α-Methylgruppe in Reaktion getreten, so musste ich durch Oxydation mittels Salpetersäure γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure erhalten, denn W. Koenigs[2]) hat nachgewiesen, dass solche Methylgruppen, welche Formaldehyd angelagert haben, sehr leicht und glatt durch Salpetersäure zu Carboxylgruppen oxydiert werden, während die unveränderten Methylgruppen sehr viel beständiger gegen dieses Oxydationsmittel sind.

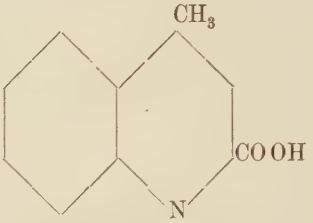
Die durch Oxydation des α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol erhaltene Säure war in der Tat γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure; die sichere Identifizierung gelang durch Abspaltung von Kohlensäure und Überführung des gebildeten Methylchinolins $CH_3C_9H_6N$ in Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure). Darnach ergeben sich also folgende Formeln

[1]) J. pr. 33, 407 (1886).
[2]) Ber. 35, 1349 (1902).

für das Monomethylolderivat und die daraus entstandene Säure:



α-γ-Dimethylchinolin-monomethylol.

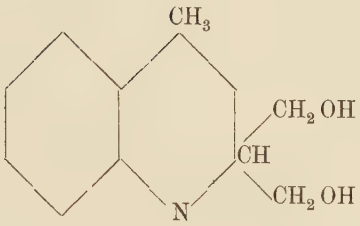


Lepidincarbonsäure.

Nach dem vorher Gesagten ist es also einem in die Hand gegeben, den Angriff des Oxydationsmittels auf die α- oder γ-Methylgruppe zu dirigieren, wie dies früher schon W. Koenigs[1]) beim β-Äthyl-γ-Methylpyridin gezeigt hat. Bei gemässigter Einwirkung von Permanganat auf diese Base wird nach Oechsner de Coninck[2]) die β-Äthylgruppe oxydiert unter Bildung von γ-Methylpyridin-β-Carbonsäure, kondensiert man aber die Base zuerst mit Formaldehyd und oxydiert dann das entstandene Dimethylol-γ-Methyl-β-Äthylpyridin, so wird die γ-ständige Seitenkette zur Carboxylgruppe oxydiert.

Nach der von W. Koenigs[3]) erkannten Gesetzmässigkeit bei der Kondensation von alkylierten Pyridin- und Chinolinbasen sollte α-γ-Dimethylchinolin im ganzen mit fünf Molekülen Formaldehyd reagieren, und zwar sollten drei Moleküle Formaldehyd in die α-Methylgruppe und zwei in die γ-Methylgruppe eintreten. Es gelang, ein gut krystallisiertes Dimethylolderivat zu erhalten und zwar war es gleichgültig, ob man ein Molekül Base mit zwei Molekülen Formaldehyd erhitzte oder das Monomethylolderivat mit einem Molekül Aldehyd. Das Dimethylolderivat gibt bei der Oxydation dieselbe Säure wie das Monomethylolderivat, besitzt also folgende Formel:

[1]) Ber. 35, 1349 (1902).
[2]) Ann. de chim. (5) 27, 491 (1882).
[3]) Ber. 34, 4325 (1901).



Ein Trimethylolderivat krystallisiert zu erhalten, gelang nicht. Kondensiert man α-γ-Dimethylchinolin mit drei Molekülen Formaldehyd, so bildet sich hauptsächlich das Dimethylolderivat neben wenigem harzigem Produkt, das zum Unterschiede vom Mono- und Dimethylolderivate nicht in Äther löslich ist, es war nun aber nicht möglich, aus diesem harzigen Körper ein krystallisiertes Produkt zu erhalten. Um nun Aufschluss darüber zu erhalten, ob die γ-Methylgruppe auch imstande ist, mit Aldehyd zu reagieren, kondensierte ich die Base mit einem grossen Überschusse von Formaldehyd. Aus den harzigen Massen konnte ein krystallisiertes Produkt nicht erhalten werden, doch zeigte sich, dass auch die γ-Methylgruppe in Reaktion getreten war, denn durch Oxydation des harzigen Kondensationsproduktes mittels Salpetersäure erhielt ich die α-γ-Chinolindicarbonsäure.

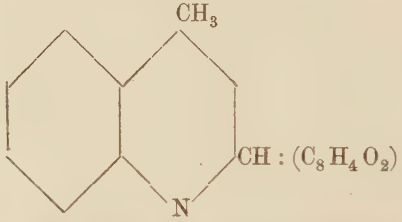
Im Laufe seiner Untersuchungen über eine geeignete Darstellung von Chinolinaldehyden konstatierte Einhorn[1]) und gleichzeitig auch Miller und Spady[2]) die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen der Pyridin- und Chinolinbasen gegen Chloral.

Ich prüfte nun, an welche Methylgruppe sich bei der Kondensatien ein Molekül Chloral addieren lässt, ob an das α- oder an das γ-ständige Methyl. Das durch Einwirkung von einem Molekül Chloral auf ein Molekül Base erhaltene Kondensationsprodukt gibt bei vorsichtiger Verseifung eine Acrylsäure, oxydiert man diese Säure, so erhält man eine Säure, welche die gleichen Eigenschaften zeigt, wie die durch Oxydation des Formaldehydkondensationsproduktes erhaltene

[1]) Ber. 18, 3402; 19, 134 (1886).
[2]) Ber. 18, 3465; 19, 904 (1886).

Säure, also ist auch das Chloral, wie Formaldehyd, mit der α-ständigen Methylgruppe in Reaktion getreten.

Es war nun noch zu untersuchen, ob die von C. Beyer angenommene Tatsache, dass Phtalsäureanhydrid mit der α-ständigen Methylgruppe des α-γ-Dimethylchinolins reagiert, auch wirklich zutrifft. Die durch Oxydation des α-γ-Dimethylchinolinphtalons mit Salpetersäure erhaltene Säure zeigte die charakteristischen Eigenschaften der α-Carbonsäuren und stimmte auch sonst mit den Eigenschaften der durch Oxydation von α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol erhaltenen Säure überein. Die von C. Beyer aufgestellte Formel ist also zutreffend:



γ-Methylchinolinsäure-α-Carbonsäure spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und Lepidin. Bekanntlich liegt das Lepidin den Chinaalkaloiden zu Grunde und wird vielleicht einmal zum Aufbau von ähnlich komplizierten Basen benötigt werden. Alle bisherigen Darstellungsweisen des Lepidins sind sehr umständlich und liefern nur geringe Ausbeute.

Von Williams[1]) wurde zuerst das Lepidin aus Cinchonin durch Schmelzen mit Kali, von Hoogewerf und van Dorp[2]) aus Cinchonin durch Destillation mit Bleioxyd dargestellt, aus einem Abbauprodukte des Cinchonins, dem Cinchen, erhielt es W. Koenigs,[3]) indem er dasselbe mit Phosphorsäure oder Essigsäure erhitzte; Weidel[4]) erhielt das Lepidin durch Destillation eines Reduktionsproduktes der Cinchoninsäure mit

[1]) J. 1855, 550.
[2]) Rec. 2, 1. Ber. 13, 1639; 16, 1381.
[3]) Ber. 23, 2669; 27, 900, 1501, 2290.
[4]) M. 3, 75.

Zinkstaub. Die synthetischen Darstellungsmethoden des Lepidins sind bis jetzt folgende: Knorr[1]) gelangte durch Kondensation von Anilin mit Acetessigester zum α-Oxylepidin und aus diesem durch Destillation mit Zinkstaub zum Lepidin; O. Fischer[2]) erhielt das Lepidin durch Kondensation von Aminoacetophenon mit Paraldehyd mittels Natronlauge. C. Beyer[3]) gelangte durch Kondensation von Anilin, Aceton und Formaldehyd oder Methylal mittels Salzsäure zum Lepidin.

Von allen diesen Darstellungsmethoden lieferte bisher die beste Ausbeute (70% der Theorie) die Spaltung des Cinchens mit wässeriger Phosphorsäure bei 180°, sie ist aber sehr unbequem, da die Spaltung im geschlossenen Rohre vorgenommen werden musste. Das ergiebigste und dabei nur wenig umständliche Darstellungsverfahren ist demnach vorläufig das folgende: Man geht aus von dem Acetylaceton, welches sich nach Combes leicht und mit guter Ausbeute in das α-γ-Dimethylchinolin überführen lässt. Das Phtalon dieser Base wird mittels Salpetersäure zu Lepidin-α-Carbonsäure oxydiert und letztere durch Erhitzen in Kohlensäure und Lepidin gespalten.

Wie das Cinchonin sich vom Lepidin ableitet, so leitet sich das Chinin von p-Methoxylepidin ab.

p-Methoxylepidin wurde von Koenigs[4]) aus Chinin erhalten, durch Behandlung desselben mit Kali und aus dem Chinen durch Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäurelösung auf 170—180°. Synthetisch ist es selbst noch nicht erhalten worden, wohl aber von W. Koenigs und Busch[5]) das p-Oxylepidin, durch Schmelzen von Lepidinsulfonsäure mit Kaliumhydroxyd.

Da alle diese Methoden nur geringe Ausbeuten lieferten,

---

[1]) Ber. 16, 2593. Ann. 236, 69.
[2]) J. 1885, 1013.
[3]) J. pr. 32, 125; 33, 393.
[4]) Ber. 23, 2669; 27, 900.
[5]) Ber. 23, 2686.

so versuchte ich p-Methoxylepidin analog dem Lepidin darzustellen, indessen stiess ich dabei auf grosse Schwierigkeiten. Die Überführung des Acetylaceton-p-Anisidids in das entsprechende Chinolinderivat war nicht zu erreichen. Daher versuchte ich zur Darstellung von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin auf einem ähnlichen Wege zu gelangen, wie ihn C. Beyer zur Synthese des α-γ-Dimethylchinolins eingeschlagen hatte. Ein äquimolekulares Gemenge von Paraldehyd und Aceton wurde mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und alsdann mit salzsaurem p-Anisidin erwärmt. Die Ausbeute ist aber sehr schlecht. Die auf mannigfache Art ausgeführten Kondensationen von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin mit Formaldehyd und Phtalsäureanhydrid ergaben sehr schlechte Ausbeuten, so dass ich, als aussichtslos, davon abstand, auf diesem Wege zu einer guten synthetischen Darstellung des p-Methoxylepidins zu gelangen.

Um bei einem Homologen des Pyridins, welches gleichzeitig eine α- und eine γ-Methylgruppe enthält, zu untersuchen, welche von diesen beiden Methylgruppen bei der Kondensation am leichtesten angegriffen wird, kondensierte ich den symmetrischen Collidindicarbonsäureester mit Formaldehyd, derselbe wird aber nicht von Formaldehyd angegriffen, ebensowenig die Collidindicarbonsäure; dieses Ergebnis war nicht vorauszusehen, da die γ-Methylpyridin-β-Carbonsäure schon bei 100° sich sehr leicht mit Formaldehyd zu dem Lacton der entsprechenden Trimethylolverbindung kondensieren lässt und auch die Chinaldin-β-Carbonsäure sich gegen Formaldehyd durchaus analog verhält.

Ich stellte daher Versuche mit dem symmetrischen Collidin (α-γ-β'-Trimethylpyridin) selbst an; die erhaltenen Methylolverbindungen stellten schmierige Massen dar, die selbst nicht,

---

[1]) Ber. 34, 4336 (1901).
[2]) Ber. 34, 4330 (1901).

als auch ihre Salze und Doppelsalze krystallisiert erhalten werden konnten. Das Kondensationsprodukt mit Chloral konnte gut kristallisiert erhalten werden, aber nur in sehr schlechter Ausbeute. Es war anzunehmen, dass wie beim α-γ-Dimethylchinolin, so auch beim Collidin bei der Kondensation zuerst die α-Methylgruppen in Reaktion treten werden und hoffte ich auf diese Weise zu einer bequemen Synthese des γ-Picolins zu gelangen. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, γ-Picolin rein in grösseren Mengen bequem darzustellen.

Ladenburg[1]) erhielt γ-Picolin ziemlich rein, durch eine umständliche Reinigung aus den Picolinbasen des Steinkohlenteers. Hantzsch[2]) erhielt das γ-Picolin rein, aber nur in sehr geringer Ausbeute durch Wegoxydieren der beiden α-Methylgruppen des α-γ-α'-Trimethylpiridins. Ferner hat es Lange[3]) erhalten durch Erhitzen von Pyridinmethyljodid, hiebei entsteht aber auch etwas α-Picolin. Als ein Abbauprodukt von Cinchonin hat Skraup[4]) Picolin erhalten und zwar durch Erhitzen der Cincholoiponsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Happe[5]) versuchte durch eine Modifikation der Hantzschschen Collidinsynthese zum γ-Picolin zu gelangen, es gelang ihm dies aber nicht.

Wegen den sehr unbefriedigenden Ausbeuten gelangte ich nun nicht zum oben erwähnten Ziele; die bei Bearbeitung dieses Themas gemachten Beobachtungen sollen am Schlusse des experimentellen Teiles Erwähnung finden.

---

[1]) Ann. 247, 10.
[2]) Ann. 215, 61.
[3]) Ber. 18, 3436.
[4]) M. 17, 365.
[5]) Inauguraldissertation, München 1903.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des α-γ-Dimethylchinolin.

Das von mir zu Kondensationsversuchen benützte α-γ-Dimethylchinolin stellte ich nach der Synthese von Combes dar. Die Darstellungsweise ist von genanntem Forscher nur sehr kurz angegeben worden, so dass ich das von mir ausprobierte Verfahren hier angeben will.

50 g Acetylaceton und 47 g Anilin werden gemischt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt. Die durch ausgeschiedenes Wasser getrübte Flüssigkeit wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers erstarrt der gelbe Rückstand schon bei Zimmertemperatur krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus leichtflüchtigem Ligroin erhält man das Acetylacetonanilid in reinem Zustande. Nach einer Mitteilung von Herrn Dr. Besthorn kann man Acetylacetonanilid zur Weiterverarbeitung genügend rein erhalten, wenn man das Kondensationsprodukt in verdünnte Essigsäure giesst, worin es unlöslich ist, während das überschüssige Anilin sich darin löst. Es stellt farblose Tafeln dar, die sich etwas fettig anfühlen. Schmelzpunkt 51—53°. Es ist also nicht nötig, wie Combes es vorschreibt, das Acetylacetonanilid zu fraktionieren; wie ich beobachtete, tritt dabei immer etwas Zersetzung ein, was bei dem hohen Siedepunkte (279 bis 281° uncor.) leicht denkbar ist.

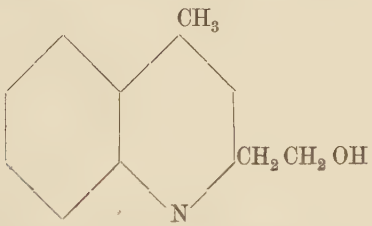
Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,2168 g Substanz gaben 0,6075 g CO_2 und 0,1386 g H_2O,
0,2161 g „ „ 16,0 ccm N bei 15,5° u. 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$:	Gefunden:
C = 75,42 %	75,16 %
H = 7,42 %	7,21 %
N = 8,00 %	8,27 %

Ein Teil Acetylacetonanilid wird langsam unter Kühlung in sechs Teile konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, alsdann auf dem Wasserbade fünf Minuten erwärmt und nach dem Erkalten langsam in Eiswasser gegossen. Die schwefelsaure Lösung wird unter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak übersättigt und die ausgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch festes Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand fraktioniert. Die Base geht bei 261—263° (uncor.) über, ihre Identität mit α-γ-Dimethylchinolin wurde durch die Schmelzpunkte des Picrats, Sulfats, Chlorplatinats und Chromats festgestellt.

2. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol.



10 g α-γ-Dimethylchinolin wurden mit 5,5 g 35 % Formaldehydlösung und 10 g absolutem Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde alsdann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die grosse Menge unveränderter Base überging. Dem Destillationsrückstand wurde durch Äther das Kondensationsprodukt entzogen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Es bleibt im Kolben eine hellgelb gefärbte, dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester

wurde das Kondensationsprodukt in weissen Krystallwarzen erhalten, die ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten. Schmelzpunkt 91—92°. Ein Präparat, welches aus dem gut krystallisierenden Chloroplatinat erhalten war, schmolz bei 98°. Ausbeute etwa 10% der Theorie. Zur Analyse wurde die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester gereinigte Substanz vom Schmelzpunkt 91—92° verwandt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1750 g Substanz gaben 0,494 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.

Berechnet auf $C_{12}H_{13}NO$:	Gefunden:
C 77,04%	C 76,93%
H 6,95%	H 7,11%.

Salze des α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol.

Hydrochlorat: Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es gereinigt, krystallisiert daraus in kleinen, farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 193—194°. Das durch Zersetzen des Chlorplatinats erhaltene salzsaure Salz zeigte denselben Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet, wobei Gewichtskonstanz beobachtet wurde, es war demnach krystallwasserfrei.

0,1900 g Substanz gaben 0,1211 g AgCl.

Berechnet auf $C_{12}H_{13}NOHCl$:	Gefunden:
Cl 15,88%	15,76%.

Hydrochloroplatinat: Auf Zusatz von wässeriger Platinchloridlösung zu der wässerigen salzsauren Lösung des Monomethylolderivates fällt das Platinsalz als orangefarbiges krystallinisches Pulver aus; dasselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser wurde es gereinigt. Krystallisiert in Nadeln. Schmelzpunkt 210—211° unter Zersetzung, bei 205° fängt es schon an, sich dunkler zu färben.

Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust beobachtet wurde.

0,3019 g Substanz gaben 0,0752 Platin.

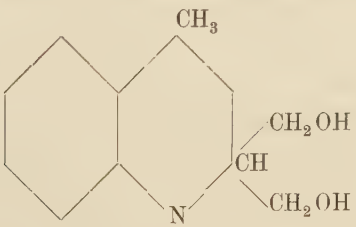
Berechnet auf $(C_{12}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 24,93%.	24,90%.

Picrat: Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Monomethylolderivates alkoholische Picrinsäure, so fällt ein amorphes gelbes Pulver aus, Schmelzpunkt 164—166°; es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Aus heissem Wasser wurde es in feinen gelben Nadeln erhalten und zeigte dann den Schmelzpunkt 169°. In der salzsauren wässerigen Lösung des Monomethylolderivates rufen Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Mercurichlorid amorphe, sehr schwer lösliche Niederschläge hervor.

Besonders hinweisen möchte ich auf den bemerkenswerten Umstand, dass sowohl die Schmelzpunkte der Salze von α-γ-Dimethylchinolin und Chinaldin, als auch die Schmelzpunkte ihrer Monomethylolderivate und deren Salze nur um wenige Grade auseinanderliegen.

α-γ-Dimethylchinolin:	Chinaldin:
Hydrochloroplatinat: S.P. 229°,	S.P. 226°,
Sulfat: S.P. 225—228°,	S.P. 211—213°,
Picrat: S.P. 193,5°,	S.P. 191°,
Phtalon: S.P. 237°,	S.P. 234—235°,
Monomethylolderivat: S.P. 98°,	S.P. 94—95°,
Hydrochloroplatinat vom Monomethylolderivat S.P. 210—211°,	S.P. 208—209°.

3. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolin-α-Dimethylol.



5 g Dimethylchinolin wurden mit 5,5 g 35% Formaldehydlösung und 5 g absoluten Alkohol im Einschmelzrohr 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das unveränderte Dimethylchinolin wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Destil-

lationsrückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine hellgelb gefärbte krystallinische Masse zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt wurde. Sie wurde daraus in schönen farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 140°, bei 135° fängt es an zu sintern. Es ist schwerer löslich in Essigester und Äther als das Monomethylolderivat, aber beide Präparate sind sehr leicht löslich in Alkohol und fast unlöslich in Wasser. Ausbeute etwa 10% der Theorie. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde versucht, das Monomethylolderivat mit der einem Molekül äquivalenten Menge Formaldehyd zu kondensieren, es zeigte sich aber, dass auch auf diese Weise keine bessere Ausbeute des Dimethylolderivates zu erhalten war.

Die im Exsiccator aufbewahrte Substanz wurde zur Analyse bei 105° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

0,1644 g Substanz gaben 0,4318 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.

Berechnet auf $C_{13}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C 71,88%	C 71,63%
H 6,91%	H 6,89%.

Salze des α-γ-Dimethylchinolin-α-Dimethylol.

Hydrochlorat: Das Dimethylolderivat wurde in salzsäurehaltigem absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit trockenem Äther versetzt, das salzsaure Salz fällt als weisses mikrokrystallinisches Pulver aus. Es ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 194°.

Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

0,1392 g Substanz gaben 0,0801 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2HCl$:	Gefunden:
Cl 14,00%	14,22%.

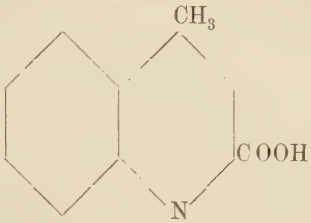
Hydrochloroplatinat: Aus der salzsauren wässerigen konzentrierten Lösung des Dimethylolderivates schied sich auf Zusatz von Platinchloridlösung das Platinsalz nach einigem Stehen in rotgelben Nadeln ab. Schmelzpunkt 172°. Zur Analyse wurde es aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystal-

lisiert. Es enthält Krystallwasser. 0,1413 g Substanz bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 0,0027 g H_2O.

0,1386 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,0321 g Platin.

Berechnet für $(C_{13}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 23,10%	23,01%.
Berechnet für $(C_{13}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 2,07%	1,91%.

4. Oxydation des Monomethylol- und Dimethylol-α-γ-Dimethylchinolins zur γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure.



1 g Monomethylolderivat wurde mit 12 g reiner konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak keine Trübung mehr entstand und von der ammoniakalischen Lösung nichts mehr in Äther überging, wozu 9—10 Stunden erforderlich waren. Anfangs tritt eine sehr heftige Entwicklung von Stickoxyden ein. Die salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak aufgenommen und wieder zur Trockne verdampft. Das Ammoniaksalz wurde in Wasser gelöst und mit Bleiacetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Der gelblichweisse Niederschlag wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Salpetersäure mehr gab. Ein Verlust an Bleisalz findet bei diesem gründlichen Auswaschen nicht statt, da es auch in heissem Wasser fast unlöslich ist. Das Bleisalz wird dann in Wasser suspendiert und heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt und heiss filtriert. Das gelbe Filtrat wurde mit Tierkohle einige Zeit gekocht, wodurch es fast farblos wurde, nach dem Einengen

fiel beim Erkalten ein hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver aus. Zur Reinigung wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es stellt ein hellgelbes krystallinisches Pulver dar. Schmelzpunkt 154°. Die farblose wässerige Lösung gibt mit Ferrosulfatlösung eine rote Färbung. Die Säure krystallisiert mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, welche bei 105° entweichen.

0,5476 g Substanz bei 105° getrocknet, verlor 0,0691 g H_2O.

0,2314 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,5976 g CO_2 und 0,1091 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_9NO_2$:	Gefunden:
C 70,58%	C 70,40%
H 4,81%	H 4,94%.

Berechnet auf $C_{11}H_9NO_2 + 1^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O 12,61%	H_2O 12,61%.

Die Oxydation des Dimethylolderivates und die Isolierung der erhaltenen Säure wurde genau so ausgeführt, wie die des Monomethylolderivates. Die erhaltene Säure und ihre Salze stimmten in ihren Eigenschaften und Schmelzpunkten genau überein mit der von Monomethylolderivat erhaltenen γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure.

Salze der γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure.

Hydrochlorat: Aus einer salzsauren absolut alkoholischen Lösung der Säure fällt auf Zusatz von trockenem Äther das salzsaure Salz als weisses krystallinisches Pulver aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 221°, bei 215° zusammensinternd.

Hydrochloroplatinat: Aus der nicht zu verdünnten, wässerigen, salzsauren Lösung der Säure krystallisiert auf Zusatz von Platinchloridlösung nach einigem Stehen das Platinsalz in gelbroten Warzen aus. Schmelzpunkt 210—212° unter Zersetzung, über 200° fängt das Salz an, sich dunkler zu färben. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es bei 110° verliert.

0,2472 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0050 g H_2O.

Berechnet auf $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$: Gefunden:
H_2O 2,25% 2,05%.

0,2422 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0598 g Pt.
Berechnet auf $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2PtCl_6$: Gefunden:
Pt 24,87% 24,69%.

Das saure Sulfat der Säure wird erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung der Säure alkoholische Schwefelsäure hinzufügt. Krystallisiert in Nadeln. Das Ammoniaksalz ist leicht löslich in Wasser, aus einer Ammoniumnitrat und Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung krystallisiert es in federförmigen Krystallen aus. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Silbernitrat weissen, voluminösen Niederschlag, mit Kupferacetat blaugrünen, mit Calciumacetat und Baryumacetat weisse amorphe Niederschläge, die sich in heissem Wasser kaum merklich lösen.

5. Abspaltung von Kohlensäure aus der γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure.

1 g Säure wurde im Ölbade auf 170—180° erhitzt, die entweichende Kohlensäure wurde durch Barytwasser nachgewiesen. Als keine Entweichung von Kohlensäure mehr nachzuweisen war, wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und der Äther verjagt. Als Rückstand blieb ein hellgelbes Öl, hieraus wurden einige Salze dargestellt und die Schmelzpunkte bestimmt:

Lepidin (aus Lepidincarbonsäure):	Lepidin (Litteraturangabe):
Hydrochloroplatinat S.P. 233°,	S.P. 226—230°,
Sulfat S.P. 224—225°,	S.P. 223°,
Picrat S.P. 208—209°,	S.P. 207—208°.

Analyse des Lepidinhydrochloroplatinats:
0,1844 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0515 g Platin.
Berechnet auf $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$: Gefunden:
Pt 28,01% 27,92%.

Zur sicheren Identifizierung wurde 1 g des aus Methylchinolincarbonsäure erhaltenen Lepidins mit 2 g konzentrierter Formaldehydlösung 30 Stunden im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Kondensationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei nichts überging. Der wässerige Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und dann mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure wurde der Rückstand in Ammoniak gelöst, wieder eingedampft und alsdann mit Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes gab, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, mit Kupferacetat einen schwerlöslichen violetten krystallinischen Niederschlag. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem eingeengten Filtrat krystallisierte eine weisse Substanz aus, Schmelzpunkt 252 bis 253°. In der wässerigen Lösung trat auf Zusatz von Ferrosulfat keine Färbung ein. Hierdurch ist sicher bewiesen, dass die erhaltene Säure Cinchoninsäure war und ferner, dass das aus Methylchinolincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure erhaltene Produkt Lepidin war.

6. Darstellung von Polymethylolderivaten des α-γ-Dimethylchinolins.

Um ein Trimethylolderivat des α-γ-Dimethylchinolins zu erhalten, erhitzte ich 1 g α-γ-Dimethylchinolindimethylol mit 0,4 g 35% Formaldehydlösung und 0,4 g absoluten Alkohol 24 Stunden lang im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur. Den Inhalt des Rohres erhitzte ich auf dem Wasserbade, bis kein Geruch nach Formaldehyd mehr wahrzunehmen war. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt. Das Produkt bestand aus unverändertem Dimethylolderivate. Auch der Versuch, α-γ-Dimethylchinolin mit den einem Molekül Base entsprechenden drei Molekülen Formaldehyd zu kondensieren, führte nur zu dem Dimethylolderivate. Um zu untersuchen, ob fünf Moleküle Formaldehyd imstande sind, mit einem Molekül α-γ-Dimethylchinolin zu reagieren,

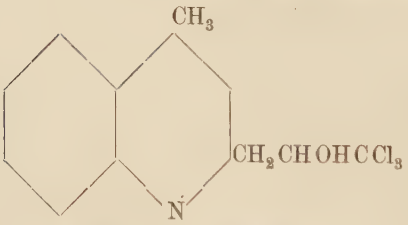
wie es nach der von Koenigs[1]) erkannten Gesetzmässigkeit der Fall sein müsste, wurden 5 g Base mit 20 g konzentrierter Formaldehydlösung (1 Mol. Base, 8 Mol. Formaldehyd) 30 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Aus dem braunen harzigen Kondensationsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation unverändertes Dimethylchinolin entfernt. Der Rückstand wurde zur Trockne gedampft und mit Essigester ausgezogen, ein kleiner Teil ging in Lösung und erwies sich als das Dimethylolderivat; der in Essigester unlösliche Teil war nicht krystallisiert zu erhalten; in Alkohol gelöst, fiel auf Zusatz von alkoholischer Picrinsäurelösung ein amorpher dunkelgelber Niederschlag. Das Picrat war durch Umkrystallisieren von den harzigen Beimengungen nicht zu trennen. Die salzsaure wässerige Lösung des Kondensationsproduktes gab mit Mercurichlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid hellbraune amorphe Niederschläge, die in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten wieder amorph ausfielen. Ich sah daher von einer Reinigung des Kondensationsproduktes ab, sondern oxydierte es mit etwa der fünfzehnfachen Menge konzentrierter Salpetersäure. Nach etwa fünfzehnstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Salpetersäure verdampft und dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade weiter erhitzt, um alle Salpetersäuren zu entfernen, da die zu erwartende Dicarbonsäure als starke Säure keine salpetersaure Verbindung liefert. Der rotgefärbte Rückstand löste sich in verdünnten Säuren und in heissem Wasser sehr schwer. Die Reinigung der Säure wurde nach einer mir von Herrn Dr. Besthorn gemachten Mitteilung versucht. Die Säure wird in wenig Kalilauge gelöst und auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge fällt das Kalisalz krystallinisch aus. Die aus dem Kalisalz in Freiheit gesetzte Säure war noch etwas rötlich gefärbt. Schmelzpunkt 242°. (α-γ-Chinolindicarbonsäure Schmelzpunkt 246°.) Pfitzinger[2]) hat die α-γ-Chinolindicarbonsäure erhalten durch Kondensation von Isatinsäure mit Brenztraubensäure mittels starker Kalilauge und hat durch

[1]) Ber. 34, 4326 (1901).

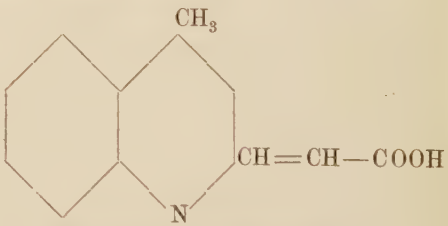
[2]) J. pr. 56, 303.

Erhitzen der Dicarbonsäure auf 250° das α-ständige Carboxyl abgespalten. Da die Abspaltung von Kohlensäure auf diese Weise nicht glatt geht, da auch die γ-ständige Carboxylgruppe sich leicht dabei abspaltet, so versuchte ich die Abspaltung der α-ständigen Carboxylgruppe auf andere Weise. Herr Dr. Besthorn hatte die Liebenswürdigkeit, mir eine kleine Menge der nach dem Pfitzinger'schen Verfahren dargestellten Dicarbonsäure zu überlassen, mit welcher Probe ich konstatierte, dass die Abspaltung der α-ständigen Carboxylgruppe sehr glatt durch Erhitzen mit Phenol geht. Nach halbstündigem Erhitzen der von mir erhaltenen Säure mit der zehnfachen Menge Phenol, war kein Entweichen von Kohlensäure mehr nachweisbar. Ich löste die Masse in Wasser und schüttelte solange mit Äther aus, bis alles Phenol entfernt war. Ein Teil der Lösung wurde mit Kupferacetat versetzt, es fiel ein schwer lösliches Kupfersalz aus; der andere Teil der Lösung wurde zur Trockene verdampft; Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 252—253° (Cinchoninsäure 254°). Also ist erwiesen, dass bei Gegenwart von viel überschüssigem Formaldehyd auch die γ-ständige Methylgruppe des α-γ-Dimethylchinolins in Reaktion tritt.

7. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolinmonochloral und γ-Methylchinolin-α-Acrylsäure.



Methylchinolinchloral.



Methylchinolinacrylsäure.

10 g α-γ-Dimethylchinolin und 9 g Chloral wurden in 25 g Amylacetat gelöst und die Mischung 3—4 Stunden am Rückflusskühler im Ölbade auf 130—140° erhitzt. Durch Wasserdampfdestillation wurde Amylacetat und unverändertes

Dimethylchinolin entfernt. Der milchig getrübte Rückstand wurde mit Weinsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Anfangs nahm ich zur Lösung Salzsäure, wobei der grösste Teil des gebildeten, schwerlöslichen salzsauren Salzes braun gefärbt ausfiel und dann schwer zu reinigen war. Ich operierte daher später mit dem leichtlöslichen weinsauren Salze. Die weinsaure Lösung wurde dann ca. eine Stunde mit Tierkohle gekocht, wobei die anfangs braune Flüssigkeit fast vollständig farblos wurde. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Soda übersättigt und das ausgeschiedene Chloralkondensationsprodukt in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der weisse, krystallinische Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute betrug 50% der angewandten Base. Schmelzpunkt 126°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

0,2140 g Substanz gaben 0,3020 g AgCl (nach Carius).
0,1957 g „ „ 0,3673 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

Berechnet auf $C_{13}H_{12}Cl_3NO$:	Gefunden:
C 51,24%	C 51,16%
H 3,94%	H 4,20%
Cl 34,97%	Cl 34,90%.

Das salzsaure Salz des α-γ-Dimethylchinolinchloral ist schwer löslich in heissem Wasser und in heisser, verdünnter Salzsäure. Schmelzpunkt 154°. Durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung wird das Chloralkondensationsprodukt nicht verseift. Zur Darstellung von Methylchinolinacrylsäure wurde in folgender Weise verfahren: 2 g Dimethylchinolinchloral wurden in 20 ccm 96% Alkohol gelöst und langsam in 35 ccm heisse 10%ige absolut alkoholische Kalilauge einfliessen lassen, es tritt schwaches Sieden ein und Trübung durch Abscheidung von Chlorkalium. Zur Entfernung von überschüssigem Kaliumhydroxyd wurde Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat von Chlorkalium und Kaliumcarbonat nach dem Versetzen mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Alkohol verdampft ist. Die wässerige Lösung wurde filtriert und mit

Äther ausgeschüttelt, um geringe, harzige Beimengungen zu entfernen. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich die Acrylsäure in hellbraunen Nadeln ab. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 96% Spiritus wurde sie rein erhalten. Hellbraune Nadeln. Schmelzpunkt 214°, fängt aber bei 208° schon an, sich dunkler zu färben.

Zur Analyse wurde die Säure bei 120° getrocknet, es trat kein Gewichtsverlust ein.

0,1576 g Substanz gaben 0,4232 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.

Berechnet auf $C_{13}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C 73,23%	C 73,25%
H 5,16%	H 5,27%.

Methylchinolinacrylsäure ist auch in heissem Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol.

Salze der γ-Methylchinolin-α-Acrylsäure.

Die salzsaure Lösung der Säure gibt mit Platinchloridlösung gelben Niederschlag, der aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in rotgelben Nadeln krystallisiert. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt über 300°.

Zur Analyse wurde das Hydrochlorplatinat bei 120° getrocknet, es enthält kein Krystallwasser.

0,6808 g Substanz gaben 0,1597 g Platin.

Berechnet auf $(C_{13}H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 23,32%	23,45%.

Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Baryumchlorid und Calciumchlorid weisse, amorphe Niederschläge, die sich in der Hitze lösen und beim Erkalten in schönen langen Nadeln auskrystallisieren. Ferner gibt die ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst, sondern nur flockig wird.

8. Oxydation der γ-Methylchinolin-α-Acrylsäure.

0,5 g Säure und 0,5 g Soda wurden in 40 g Wasser gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung langsam eine 1%ige

Kaliumpermangatlösung zufliessen gelassen, bis eine Entfärbung nicht mehr sofort eintritt. Der geringe Überschuss von Permanganat wurde durch Alkohol entfernt. Es wurde vom Braunstein abfiltriert und der Braunstein noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden eingeengt, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt, das gut ausgewaschene Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingeengt, beim Erkalten krystallisierten hellgelbe Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 182° zeigten, der durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändert wurde.

O. Fischer und Besthorn[1]) hatten durch Oxydation des Flavenols mit alkalischer Permanganatlösung eine Lepidincarbonsäure erhalten, die den Schmelzpunkt 182° zeigte und sich bei dieser Temperatur in Lepidin und Kohlensäure spaltete, sie wurde weiter zu γ-Picolintricarbonsäure oxydiert, im übrigen aber nicht näher untersucht. Dieselbe stimmt im wesentlichen, namentlich im Schmelzpunkt, überein mit der aus Lepidin-α-Acrylsäure erhaltenen Säure, sie unterschied sich jedoch von der vorher beschriebenen Lepidin-α-Carbonsäure durch ihren um 30° höher liegenden Schmelzpunkt. Da α-γ-Dimethylchinolin bei Oxydation einer Methylgruppe nur zwei Monocarbonsäuren liefern kann, entweder die α-Methyl-γ-Carbonsäure (Aniluvitoninsäure Schmelzpunkt 246°) oder aber die γ-Methyl-α-Carbonsäure (Lepidin-α-Carbonsäure Schmelzpunkt 154°), so schien dieses Resultat der Oxydation des Flavenols, sowie der Lepidinacrylsäure unverständlich, bis es mir gelang, nachzuweisen, dass in der bei 182° schmelzenden Säure Oxalsäure vorhanden ist. Zur Entfernung der Oxalsäure schüttelte ich die salzsaure Lösung der Säure solange mit Äther aus, bis nichts mehr in Äther ging. Die salzsaure Lösung wurde dann zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Das Kupfersalz, welches ebenso wie das Bleisalz in kaltem

[1]) Ber. 16, 70.

Wasser vollständig unlöslich ist, wurde gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat von Schwefelkupfer wurde stark eingeengt, beim Erkalten fiel ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches den Schmelzpunkt 154° zeigte. Während die mit Oxalsäure verunreinigte Säure auf Zusatz von Ferrosulfat nur eine schwache, gelbe Färbung gab, gab jetzt die reine Säure mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung. Die Oxalsäure verhindert also ebenso die Eisenvitriolreaktion, wie dies ja schon von den Mineralsäuren bekannt ist.

Um zu untersuchen, ob ein Gemisch von Oxalsäure und Lepidincarbonsäure oder ein oxalsaures Salz vorgelegen hat, löste ich äquimolekulare Mengen Oxalsäure und reine Lepidincarbonsäure in Wasser auf, die wässerige Lösung gab an Äther nichts ab, nach dem Einengen krystallisierte das Salz in gelblichen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 182° zeigten. Also lag das oxalsaure Salz der Lepidincarbonsäure vor. Sowohl bei der Oxydation des Flavenols als auch der Lepidinacrylsäure ist die Oxalsäure durch Oxydation der abgespaltenen Seitenketten entstanden und bei der Fällung mit Bleiacetat als oxalsaures Blei mit in den Niederschlag gegangen. Bei einem zweiten Oxydationsversuch änderte ich daher das Verfahren in folgender Weise um: Die vereinigten Filtrate von Braunstein wurden etwas eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Kupferacetat gefällt und das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

9. Darstellung von α-γ-Dimethylchinolinphtalon.

Dieses Präparat wurde mit kleinen Änderungen nach der Vorschrift von Karl Beyer[1]) dargestellt und zwar in folgender

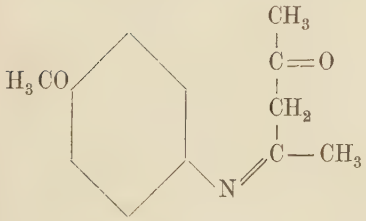
[1]) J. pr. Ch. 33, 410.

Weise: 1 g (1 Mol.) Phtalsäurenahydrid wurde mit 1 g (1 Mol.) α-γ-Dimethylchinolin und 0,2 g Zinkchlorid drei Stunden im Ölbade auf 170—180° erhitzt. Die braune harte Masse wurde auf dem Wasserbade in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die erkaltete Schwefelsäure auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene und gut ausgewaschene Phtalon wurde zur Reinigung mit verdünnter Sodalösung zehn Minuten lang gekocht und das gut ausgewaschene und getrocknete Präparat aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelbroten Nadeln schmolzen bei 237°.

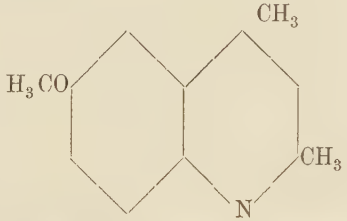
Oxydation des α-γ-Dimethylchinolinphtalon.

1 g Phtalon wurde mit 15 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe sich in überschüssigem Ammoniak klar löste, was ungefähr 9 bis 10 Stunden dauerte. Die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Entfernung der gebildeten Phtalsäure so lange mit Äther ausgeschüttelt, als noch etwas von Äther aufgenommen wurde. Um aus dem salpetersauren Salz der Säure die freie Säure zu erhalten, wurde genau so verfahren, wie es vorher bei der Oxydation von α-γ-Dimethylchinolinmonomethylol beschrieben worden ist. Die erhaltene Säure hatte den Schmelzpunkt 154° und zeigte ebenfalls alle Eigenschaften der beschriebenen γ-Methylchinolin-α-Carbonsäure.

10. Darstellung von Acetylacetonanisidid und p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin.



Acetylacetonanisidid.



p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin.

5 g Acetylaceton wurden mit 6 g p. Anisidin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; die durch Ausscheidung

von Wasser getrübte Flüssigkeit wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein dickflüssiges, gelbes Öl zurück, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Zur Reinigung wurde es im Vacuum fraktioniert. Bei 15 mm Druck ging bei 195° ein dickflüssiges, gelbes Öl über, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus leicht flüchtigem Ligroin wurde es in weissen Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 49°. Die Ausbeute war eine sehr gute.

Zur Analyse wurde es im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0,2919 g Substanz gaben 0,7500 g CO_2 und 0,1998 g H_2O.

Berechnet auf $C_{12}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C 70,24%	C 70,08%
H 7,31%	H 7,60%.

In verdünnter Essigsäure ist es unlöslich zum Unterschiede von p. Anisidin. Zur Abspaltung von Wasser wurden folgende ergebnislose Versuche unternommen: Mit konzentrierter Schwefelsäure, Erhitzen mit alkoholischer Calciumchloridlösung und alkoholischer Zinkchloridlösung, Erhitzen auf 100° mit wasserfreier Oxalsäure und mit Kaliumbisulfat, Behandeln mit alkoholischer Salzsäure.

Da also dieses Verfahren aussichtslos war, stellte ich p. Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin nach folgendem Verfahren dar: In ein Gemisch von 12 g Paraldehyd und 20 g Aceton wurde unter guter Kühlung trockene Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in die dunkle, dickflüssige Masse nochmal eine Stunde lang getrocknete Salzsäure eingeleitet, alsdann wurde es langsam eingegossen in ein Gemisch von 30 g p. Anisidin, 72 g konzentrierte Salzsäure und 15 g Nitrobenzol. Das Ganze wurde dann fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, filtriert und dann so lange mit Äther ausgeschüttelt, als von Äther noch etwas aufgenommen wurde. Die klare, dunkelbraune Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und die ausgeschiedenen Basen mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers

wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst geht fast ausschliesslich unverändertes p. Anisidin über; erhält man in einer Probe des Destillates keine Reaktion auf p. Anisidin mehr (Violettfärbung auf Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure), so wird die Vorlage gewechselt und es geht jetzt reines p. Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin über, welches sich schon teilweise im Kühlrohr fest abscheidet. Aus dem milchig getrübten Destillate scheidet es sich nach einigem Stehen in schönen farblosen Nadeln ab. Um die mit Anisidin verunreinigten Anteile davon zu befreien, wurde die wässerige Flüssigkeit nach Zusatz von festem Kaliumhydroxyd mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand von Äther in 96% Alkohol gelöst. Auf Zusatz von alkoholischer Picrinsäurelösung fällt nur das Picrat des p. Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin aus, während das in Alkohol leicht lösliche Picrat des p. Anisidin in Lösung bleibt. Das mit Alkohol gut ausgewaschene Picrat wurde nach Zusatz von überschüssiger starker Kalilauge mit Wasserdampf destilliert. Eine Prüfung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigte, dass es frei von Anisidin war. Dieses Destillat wurde mit dem vorher frei von Anisidin erhaltenen Destillat vereinigt, die krystallinisch abgeschiedene Base abgesaugt und aus der Flüssigkeit die in geringer Menge in Lösung befindliche Base nach dem Versetzen mit festem Kaliumhydroxyd mit Äther ausgezogen. Zur weiteren Reinigung wurde die Base in Alkohol gelöst und in der Hitze mit Wasser bis zur Trübung versetzt; beim Erkalten krystallisiert die Base in Nadeln aus. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches zum Teil schon beim Liegen an der Luft, vollständig im Vacuum-Exsiccator entweicht. Das krystallwasserfreie Präparat schmilzt bei 92°. Die Base gibt mit Chlorwasser und Ammoniak dunkelgrüne Farbung, die stark verdünnte schwefelsaure Lösung zeigt blaue Fluorescenz, Reaktionen, die alle p. Methoxyderivate des Chinolins, Lepidins und das Chinin zeigen. Ausbeute betrug ca. 25% der Theorie. Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde das auf einem Tonscherben gut getrocknete Präparat möglichst schnell gewogen und im Vacuum-Exsiccator

über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nach 24stündigem Stehen im Exsiccator hatte es Gewichtskonstanz.

1,0070 g Substanz verloren 0,1558 g H_2O.

0,1504 g getrocknete Substanz gaben 0,4236 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO + 2H_2O\,H_2O$:	Gefunden:
16,14%	15,47%.
Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$:	Gefunden:
C 77,00%	C 76,79%
H 6,95%	H 6,90%.

Salze von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin.

Picrat: Schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 221°. (Anisidinpicrat leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 176°.) Das Picrat krystallisiert in gelben verfilzten Nädelchen.

Chromat: Gibt man zu der schwefelsauren Lösung der Base Kaliumbichromatlösung hinzu, so scheidet sich das schwerlösliche Chromat in feinen braunen Nadeln ab. Zersetzt sich bei 188°, ohne vorher zu schmelzen.

Sulfat: Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base alhoholische Schwefelsäure hinzu, so krystallisiert nach einigen Minuten das schwefelsaure Salz in Nadeln aus. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 242°.

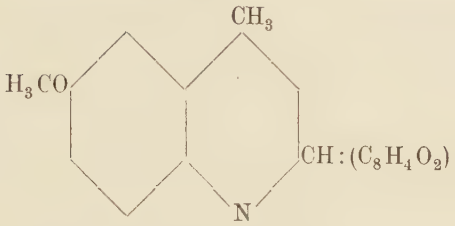
Hydrochloroplatinat: Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässerigen salzsauren Lösung der Base fällt ein orangefarbiges, krystallinisches Pulver aus, das aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in Nadeln. Schmelzpunkt 241°.

Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

0,3802 g Substanz gaben 0,0951 g Platin.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6Pt$:	Gefunden:
24,87%	24,93%.

11. Darstellung von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolinphtalon.



1 g Base wurde mit 0,8 g Phtalsäureanhydrid und 0,2 g Zinkchlorid drei Stunden lang im Ölbade auf 170—180° erhitzt. Die harte braune Schmelze wurde auf dem Wasserbade in Eisessig gelöst und nach dem Erkalten in viel kaltes Wasser gegossen und die essigsaure Lösung unter Kühlung mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Das Phtalon schied sich in feinen, gelbroten Nadeln ab. Zur Reinigung wurde das gut ausgewaschene Präparat mit verdünnter Sodalösung eine Zeitlang gekocht und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 272°. Die Ausbeute ist nicht so gut wie beim α-γ-Dimethylchinolin, nur etwa 35—40% der Theorie.

12. Kondensation von p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolin mit Formaldehyd.

Wie schon erwähnt, erfolgt die Kondensation der Base mit Formaldehyd nur sehr träge, die Kondensationsversuche wurden unter folgenden Bedingungen im geschlossenen Rohre ausgeführt:

1. 1 g Base wurde mit 0,5 g Formaldehydlösung (35%) und 1 g absoluten Alkohol 24 Stunden im Wasserbade erhitzt.
2. 1 g Base wurde mit 1 g Formaldehydlösung (35%) und 1 g absoluten Alkohol 48 Stunden im Wasserbade erhitzt.
3. 1 g Base wurde mit 1 g Formaldehydlösung (35%) und 1 g absoluten Alkohol neun Stunden auf 120—130° erhitzt.

4. 1 g Base wurde mit 1 g Formaldehydlösung (35%) 48 Stunden im Wasserbade erhitzt.
5. 1 g Base wurde mit 1 g Formaldehydlösung (35%) neun Stunden auf 140—150° erhitzt.

In allen fünf Fällen wurde weiter, wie folgt, verfahren. Durch Wasserdampfdestillation wurde die unveränderte Base abdestilliert, aus dem Destillationsrückstand wurde das Kondensationsprodukt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verjagen des Äthers fest zurückbleibende Kondensationsprodukt aus Essigester umkrystallisiert. Bei allen fünf Versuchen erhielt ich dasselbe Kondensationsprodukt, es schmilzt bei 115°. Es war nicht zu beobachten, dass einer der fünf Versuche eine bessere Ausbeute ergeben hätte, die Ausbeute war stets noch unter 10% der Theorie. Der grösste Teil der angewandten Base konnte wieder zurückgewonnen werden. Bei den Versuchen, wo die Temperatur über 100° erhöht war, machte sich eine starke Braunfärbung und Verharzung bemerkbar.

Ein aus dem Kondensationsprodukt erhaltenes Platinsalz krystallisiert aus Wasser in rotgelben Nadeln. Schmelzpunkt 205°.

Oxydation des p-Methoxy-α-γ-Dimethylchinolinmethylol.

0,2 g Methylolderivat wurden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 2 g verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit wässeriger 5%iger Chromsäurelösung in geringen Überschuss versetzt, es wurde dann einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die alkalisch gemachte Lösung an Äther nichts mehr abgab. Es wurden 7 g Chromsäurelösung verbraucht, theoretisch bei Eintritt eines Moleküles Formaldehyd hätten 3 g Chromsäurelösung genügt. Die überschüssige Chromsäure wurde mit einigen Tropfen schwefliger Säure reduziert und dann das Chrom mit Natronlauge heiss ausgefüllt und heiss filtriert. Das Chromoxyd wurde nochmals mit heissem Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne gedampft. Der Rückstand

wurde mit heissem Chloroform ausgezogen, wobei das gebildete Kochsalz zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine geringe Menge gelblicher, krystallinischer Substanz zurück, die sich leicht in Wasser löst. Die etwas gelbliche, wässerige Lösung der Säure gab mit Ferrosulfatlösung rote Färbung. Zu einer weiteren Identifizierung reichte das Material nicht aus. Ich stand davon ab, mir neues Material herzustellen, um das Methylolderivat und die daraus erhaltene Säure näher zu identifizieren, da es ganz aussichtslos erscheint, auf diesem Wege zu einer guten Darstellung des p-Methoxylepidins zu gelangen.

13. Darstellung von Collidin.

70 g Collidindicarbonsäureester wurden mit 400 g 10% absolut alkoholischer Kalilauge durch Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verseift. Die Verseifung nimmt ca. 10—12 Stunden in Anspruch und ist beendigt, wenn sich eine herausgenommene Probe nach Verdunsten des Alkohols klar in Wasser löst. Der grösste Teil des Kaliumsalzes hat sich als weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden, aus der alkoholischen Lösung kann noch ein geringer Teil erhalten werden, indem man den Alkohol bis auf ein Drittel abdestilliert und dann mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Ein Teil Kalisalz wurde mit anderthalb Teilen Natronkalk gut gemischt und in einer flachen Kupferretorte solange mit einer starken Flamme erhitzt, bis nichts mehr überging. Das erhaltene Collidin wurde erst durch Wasserdampfdestillation, dann durch Fraktionieren gereinigt. Ausbeute 60% der Theorie.

14. Kondensation von α-γ-α'-Trimethylpyridin mit Formaldehyd.

1 g Collidin wurde mit 0,6 g (1 Molekül) Formaldehydlösung (35%) 40 Stunden im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, unverändertes Collidin durch Wasserdampfdestillation entfernt, der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade

eingedampft. Es blieb ein geringer, brauner, dickflüssiger Rückstand, der auch nach wochenlangem Stehen im Schwefelsäureexsiccator nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die salzsaure Lösung des Kondensationsproduktes gab keine Niederschläge mit Mercurichlorid, Cadmiumchlorid, Zinkchlorid; die salzsaure Lösung wurde eingedampft, der braune, dickflüssige Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt, das salzsaure Salz schied sich harzig ab und wurde auch nach tagelangem Stehen nicht krystallinisch. Die stark konzentrierte salzsaure Lösung gab mit Goldchlorid einen gelben, öligen Niederschlag, der nach einigem Stehen fest wurde, mit Platinchlorid einen orangefarbigen Niederschlag, sowohl das Goldsalz als auch das Platinsalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und konnten wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden.

Ein weiterer Versuch, wobei 1 g Collidin mit 0,6 g 35%iger Formaldehydlösung zehn Stunden auf 150° erhitzt wurde, gab eine etwas bessere Ausbeute an Kondensationsprodukt, verhielt sich aber sonst wie das oben beschriebene Produkt.

Ferner wurde 1 g Collidin mit 5 g 35%iger Formaldehydlösung zehn Stunden auf 150° erhitzt. Nach Entfernung des unveränderten Collidins durch Wasserdampfdestillation wurde der Destillationsrückstand eingedampft, es blieb eine harzige Masse zurück, die beim Erkalten fest, aber nicht krystallinisch wurde. Weder ein einfaches Salz, noch ein Doppelsalz davon konnten in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Die Gold- und Platinsalze stellten braune, amorphe Niederschläge dar, die durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen waren. Der Versuch, den Collidindicarbonsäureester mit Formaldehyd zu kondensieren, ergab ein negatives Resultat, teilweise war dabei eine Verseifung des Esters erfolgt. Ebenso erfolgte auch keine Kondensation des Collidinmonocarbonsäureesters, der Collidindicarbonsäure und der Collidinmonocarbonsäure mit Formaldehyd.

Ich untersuchte ferner den von Michael[1]) zuerst dar-

[1]) B. 18, 2022.

gestellten α-γ-Methylpyridin-β-Carbonsäureäthylester auf seine Reaktionsfähigkeit gegen Formaldehyd, nach 48stündigem Erhitzen im Wasserbade mit überschüssigem Formaldehyd war keine Kondensation eingetreten.

15. Kondensation von Collidin mit Chloral.

5 g Collidin wurden mit 6,6 g Chloral 5—6 Stunden am Luftkühlrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelbraune Masse wurde mehrmals mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lösung eine Zeitlang mit Tierkohle gekocht, bis sie fast farblos geworden war, dann unter guter Kühlung mit Soda alkalisch gemacht, die alkalische, trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um unangegriffenes Collidin zu entfernen, im Destillationsrückstand schied sich das Kondensationsprodukt beim Erkalten fest aus, durch Filtration wurde es vom Wasser getrennt und durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt. Es stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, Schmelzpunkt 139,5°.

0,1462 g Substanz gaben 0,2320 g AgCl (nach Carius).

0,1921 g Substanz gaben 0,3165 g CO_2 und 0,0815 g H_2O

$C_{10}H_{13}Cl_3NO$.

Berechnet für:	Gefunden:
C 44,69%	C 44,93%
H 4,47%	H 4,71%.

Die Ausbeute an Chloralcollidin ist eine sehr schlechte; da sich sehr viele harzige Substanzen bilden, sie kann auch nicht verbessert werden, wenn man in einer Lösung von Amylacetat arbeitet. Bei Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid, Kaliumbisulfat ist noch stärkere Verharzung bemerkbar.

16. Verseifung und Oxydation von Chloralcollidin.

Obwohl Chloralcollidin sich nicht in Wasser löst, wird es doch von wässeriger Natriumcarbonatlösung verseift.

0,5 g Chloralcollidin wurden mit 7 g einer 10%igen Sodalösung so lange am Rückflusskühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war, was ca. 3—4 Stunden in Anspruch nahm; die gelbe Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand mit absolutem heissem Alkohol ausgezogen, wobei Chlornatrium zurückbleibt, der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zur Entfernung der Salzsäure mit kohlensaurem Silber geschüttelt. Das leicht lösliche Silbersalz der Säure wurde durch Filtration von ausgeschiedenem Chlorsilber getrennt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde eingedampft. Es blieb eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit zurück, die nicht krystalliert erhalten werden konnte und von der auch kein etwas schwerer lösliches Metallsalz oder Doppelsalz erhalten werden konnte. Durch Schütteln der wässerigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat und Eindampfen des Filtrates konnte zwar nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator das Zinksalz krystallisiert erhalten werden, aber es zerfloss sofort wieder an der Luft. Auch mit Mercurichlorid erhält man einen voluminösen Niederschlag, der aber nach einigem Stehen, schneller beim Erhitzen, sich zersetzt, was sich durch Graufärbung kenntlich macht. Da unter diesen Umständen die Säure nicht rein erhalten werden konnte, so musste ich von einer Analyse absehen und konnte daher auch nicht feststellen, ob die vorliegende Säure eine Collidinmilchsäure oder Collidinacrylsäure ist.

Um festzustellen, ob die γ-Methylgruppe oder eine α-Methylgruppe mit Chloral reagiert hatte, oxydierte ich die durch Verseifung von Chloralcollidin erhaltene Säure mit konzentrierter Salpetersäure, dampfte die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade ab, der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat versetzt, der gelbe Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat von Schwefelblei wurde eingedampft, es hinterblieb ein gelbes, krystallinisches Pulver. Die wässerige, hellgelbgefärbte Lösung gab mit Ferrosulfatlösung schwache Rotfärbung. Zu

einer Reinigung und näheren Identifizierung der Säure reichte das Material nicht aus; ich sah auch von einer neuen Darstellung der Säure ab, da auf diesem Wege zu einer einfachen Darstellung von γ-Picolin nicht gelangt werden kann. Ein Molekül Collidin mit zwei oder drei Molekülen Chloral erhitzt, gab nur Monochloralcollidin.

Collidindicarbonsäureester mit Chloral erhitzt, gibt kein Kondensationsprodukt.

17. Darstellung von Lutidindicarbonsäure und von α-γ-Lutidin.

Die durch Oxydation von collidindicarbonsaurem Kalium erhaltene Lutidintricarbonsäure wurde mit der zwanzigfachen Menge Isovaleriansäure so lange gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr durch Barytwasser nachzuweisen war. In der Kälte krystallisiert die Lutidindicarbonsäure aus und ist durch Abfiltrieren und Umkrystallisieren leicht zu reinigen. Während die Lutidintricarbonsäure mit Ferrosulfat eine Rotfärbung gab, gab sie nach dem Erhitzen mit Valeriansäure mit Ferrosulfat keine Rotfärbung mehr.

In ebenso guter Ausbeute erhält man die Lutidindicarbonsäure, wenn man Lutidintricarbonsäure mit Phenol erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser verdünnt, das nicht gelöste Phenol mechanisch getrennt und das in Lösung gegangene Phenol durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Nach dem Einengen der wässerigen Lösung wurden weisse Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bis 130° bei 256° schmolzen.

Ein Teil Lutidindicarbonsäure wurde mit der achtfachen Menge Silberpulver gut gemischt und in einem Verbrennungsrohr unter Durchleiten von trockner Kohlensäure erhitzt. Es ging ein gelbes Öl über. Ausbeute ca. 70%. Das Öl wurde als α-γ-Lutidin identifiziert durch die Schmelzpunkte des Picrats (178—179°) und des Quecksilberdoppelsalzes (128 bis 129°).

Zum Schlusse möchte ich noch einige kleine Beobachtungen angeben, die ich im Laufe meiner Arbeit machte.

Collidinmonocarbonsäure, die ich zur Kondensation mit Formaldehyd benötigte, erhielt ich in einfacherer Weise als Michael durch vorsichtiges Erhitzen von Collidindicarbonsäure mit der zehnfachen Menge Silberpulver. Das Platinsalz krystallisiert in rotbraunen Nadeln. Schmelzpunkt 202° unter Zersetzung.

0,1524 g Platinsalz gaben 0,0398 g Platin $(C_9H_{11}NO_2)_2H_2PtCl$.

Berechnet:	Gefunden:
26,37% Pt.	26,11% Pt.

Setzt man zu einer alkoholisch ätherischen Lösung von Collidin vorsichtig unter Kühlung Salpetersäure hinzu, so krystallisiert Collidinnitrat in schönen Nadeln aus. Schmelzpunkt 219° unter Zersetzung.

Setzt man zu einer wässerigen salzsauren Lösung von Collidin wässerige Mercurichloridlösung hinzu, so fällt das Quecksilberdoppelsalz als weisses Pulver aus, das in heissem Wasser löslich ist und daraus in Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 164°.

0,2075 g im Exsiccator getrockn. Subst. gaben 0,1490 g AgCl.

0,1570 g im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,0930 g $HgSC_5H_2N(CH_3)_3HClHgCl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 17,90%	Cl 17,73%
Hg 51,15%	Hg 51,01%.

Collidindicarbonsäureester gibt in alkoholischer Lösung mit Picrinsäure ein in Wasser und Alkohol schwerlösliches Picrat. Krystallisiert in Nadeln. Schmelzpunkt 159°.

Lebenslauf.

Am 22. November 1873 wurde ich, Alfred Mengel, zu Turowo, Provinz Posen, geboren. Im April 1891 erlangte ich die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst an dem Gymnasium zu Rogasen, Provinz Posen. Hierauf widmete ich mich dem Apothekerberufe und bestand im Mai 1899 an der Universität München das pharmazeutische Staatsexamen. Vom 1. Oktober 1899 bis 1. Oktober 1900 diente ich mein Militärjahr zu Stettin, Provinz Pommern, ab. Im Winter-Semester 1900/01 bezog ich wiederum die Universität zu München, um mich dem Studium der Chemie zu widmen und beendete meine chemischen Studien am Schlusse des Winter-Semesters 1903/04.